



TITLE:

バイオポリマーゲルの生成理論

AUTHOR(S):

田中, 文彦

CITATION:

田中, 文彦. バイオポリマーゲルの生成理論. 2006

ISSUE DATE:

2006-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/50614>

RIGHT:

p.25-206は、学術雑誌等掲載論文。出版社の著作権許諾が得られていないため、電子化はしていない。

「バイオポリマーゲルの生成理論」

Theoretical Study of Biopolymer Gelation

(課題番号 15350069)

平成15-17年度

文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (2))

研究成果報告書

平成18年3月

研究代表者

田 中 文 彦

(京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻)

Fumihiko Tanaka

Department of Polymer Chemistry

Graduate School of Engineering

Kyoto University

はしがき

この報告書は平成15年度から17年度にわたり交付された文部科学省科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）により行った研究

「バイオポリマーゲルの生成理論」

（課題番号 15350069）

Theoretical Study of Biopolymer Gelation

の成果をまとめたものである。研究発表，研究成果には補助金交付期間中の3年間に得られた成果をまとめ，巻末の資料には研究課題と直接的に関連する論文はもとより，着想のもとになった一連の理論的考察に関する論文も収録した。強い相互作用のある高分子系を取り扱う一般的な理論になりつつある「高分子会合溶液理論」を連鎖性の水素結合，多糖やタンパク質のゲル化現象に適用した結果を多くの専門家に周知して頂きたい願いをこめ，また，自分自身でも今後の研究の出発点として使用したかったためである。

高分子の会合現象は疎水性相互作用，水素結合，静電相互作用，およびそれらの協同的效果によってもたらされ，マクロ・ミクロ相分離，ゲル化，ヘリックス・コイル転移，ミセル形成，液晶化等，溶液系で観測される特徴的な相転移現象のほとんどすべてに関与している。我々は1990年代より水溶性会合高分子の形成するミセルや弱いゲル（組み替えネットワーク）の研究のために会合溶液理論を多重架橋体に展開した。さらに2000年代に入り本課題を推進するに当たり，これまでの理論を水素結合による高分子のヘリックス転移やゲル化現象に適用できるように強化した。本課題では特に水素結合の相関性と連鎖性に注目し，水素結合らせん形成によるバイオポリマーのゲル化，連鎖性水素結合による高分子コンプレックスの形成，キラル分子による水素結合誘起らせん高分子の研究を行った。これらの研究は補助金交付期間が終結した現在も継続中である。特に，高分子水溶液における連鎖性水和と疎水凝集が競合する疎水化ポリエチレンオキシド，疎水化ポリイソプロピルアクリルアミド溶液のミセル形成，ゲル化の熱力学および組み替えゲルのレオロジー的研究は新フェーズに入りつつある。本報告書が高分子系の関連テーマ研究者の研究推進のための一助となれば幸いである。

平成18年3月

田中文彦

<研究組織>

研究代表者： 田中文彦 (京都大学大学院工学研究科・教授)

<交付研究経費>

平成15年度	2,500	千円
平成16年度	1,600	千円
平成17年度	1,600	千円
計	5,700	千円

< 目次 >

1. 研究概要	-----1
2. 原著論文・解説	-----11
3. 国際会議発表	-----15
4. 国内学会発表	-----17
5. 国内研究会発表	-----21
6. 原著論文資料	-----25

— 研究概要 —

バイオポリマーゲルの生成理論

田中文彦

京都大学大学院工学研究科・高分子化学専攻

〒 615-8510 京都市西京区桂

TEL・FAX: 075-383-2705, e-mail: ftanaka@phys.polym.kyoto-u.ac.jp

概要 本課題では、水素結合の相関と連鎖性に注目し、多糖や蛋白質のゲル化現象、ヘリックス形成とその凝集による熱可逆ゲル、ジッパー型架橋領域を有する熱可逆ゲル、水溶性高分子の連鎖性水和と LCST 相分離、等について統計力学的手法で研究した。高分子系における水素結合の特徴として、相隣る結合ボンド間の強い相関と連鎖性が挙げられる。相関が負の場合には、ある水素結合ボンドが生成するためには近傍のボンドが消滅しなければならないという水素結合数の保存則と結びついている。また、正の相関の場合には、一つのボンドが形成されればその近傍にボンドが形成され易くなる傾向を表し高分子の線型性と結びついて水素結合ボンドの連鎖が生じる。これらの特徴は、水素結合ネットワークやヘリックスのような種々の興味深い空間構造を形成するものになる重要な相互作用である。

1 はじめに

我々の身近で見られる生体高分子のゲル生成過程では、(1) 高分子が分子内コンホメーション転移を起こす、(2) 環境体である水と強い相互作用をしている、(3) 非平衡性が著しい、等の特徴があり、これらが原因となって合成高分子のゲル化現象には見られない複雑かつユニークな特性を示す。例えば、アガロースやカラギーナンの水溶液では、ランダムコイル状態の高分子がまずコイル → ヘリックス転移を起こしてからヘリックス部分が凝集することによりゲル化すると考えられている。特に2重鎖ヘリックスの場合には鎖の絡まり合いによるトポロジ的な制限が強く、全体としてつじつまの合ったネットワークが形成される分子メカニズムは謎である。また、ある種の蛋白質では、分子内の水素結合が切れて外部に突出することにより、他分子との結合が可能になる。つまり、ネイティブ（粒状高分子）→ 変性（ランダムコイル）の変化がゲル化の前提となっているのである。さらに疎水化セルロースのゲルにみられるように、水和が著しく高温で相分離とゲル化が起こる逆転移現象もしばしば見られる。

我々は近年高分子の会合相互作用を取り込んだ溶液理論の新たな展開を試み、疎水性凝集による熱可逆性高分子ゲルの相図の研究を行ってきた [1, 2]。会合溶液理論では、Flory-Huggins の混合自由エネルギーに可逆反応の自由エネルギーを加えた全自由エネルギーを考察した。最近この溶液理論に高分子のコイル・ヘリックス転移などのコンホメーション転移を取り込み、バイオポリマーのゲルや水素結合系に適用できるように拡張強化した。本書ではこれらに関する最近の成果の概要を報告し、科研費交付期間の3年間に発表した論文を収録した。

2 主鎖型ヘリックス架橋ゲル

水素結合は

「一つのボンドが形成されるとその隣接部位に新しいボンドが形成されやすくなる」

という連鎖性を有している。連鎖性は結合部位の近傍にある未反応基が結合領域に入り易くなることによって生じる。水素結合の連鎖性により特徴的な架橋領域、すなわちジッパー（ファスナー）型の架橋

領域を形成するような新しいタイプのゲル（ジッパーゲルと呼ぶ）について、ゾル・ゲル転移の性質、架橋長とゲル点との関係、徐冷による架橋領域の成長、弾性率の温度依存性、などを研究した。図1に示すように、天然高分子では水素結合により2重らせんの架橋領域が形成される場合や、はしご（ジッパー）型の架橋領域が形成される場合が多い。また、多糖類が金属イオンを補足してエッグボックス型の細長い架橋領域が形成されるゲルも、ここでジッパーゲルと呼ぶものの一種とみなすことができる。ジッパーゲルの特性を理解するために、しばらくヘリックス形成について考えよう。

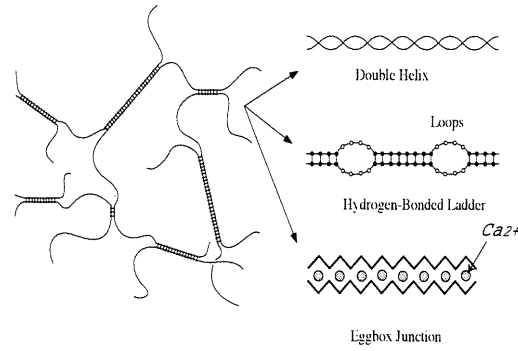


図 1: ジッパー型の架橋構造を持つゲルの生成（上から順に二重らせん、水素結合はしご、イオン補足エッグボックス型）。

単一鎖のヘリックス長の分布関数（べき乗則）については、1960年代の Zimm と Bragg の理論研究（以下では ZB と略記する）およびそれに続く研究で説明されている [3, 4]。これらの研究では、鎖の分配関数を転送行列の最大固有値から求める方法を使用しているが、この方法は溶液中で相互作用する多鎖の問題には適用できない。高分子鎖の数だけ転送行列を導入しなければならないからである。そこで我々は、単一鎖の問題を組合せ論的に解き直すことから始め、部分ヘリックスの分布関数をもとに、ヘリックス間の会合現象にゲル化のカスケード理論 [5, 6] を適用する考えで一連のヘリックスゲルの問題を解析した。今、モノマー数で数えて全長が n の鎖上に長さが ζ の部分ヘリックスが j_ζ 個だけ形成されているとする。単一鎖については分配関数は

$$Z_n(\{j\}) = \sum_{\{j\}} \omega(\{j\}) \prod_{\zeta} (\eta_\zeta)^{j_\zeta} \quad (1)$$

のように表せることに留意する。ここで

$$\omega(\{j\}) \equiv [n - \sum_{\zeta} \zeta j_\zeta]! / \left\{ \prod_{\zeta} j_\zeta! [n - \sum_{\zeta} (\zeta + 1) j_\zeta]! \right\} \quad (2)$$

はこのような連鎖の分布を限られた総長 n から選び出す異なる方法の数、また η_ζ はランダムコイル状態を基準にして測った長さ ζ のヘリックスの統計重率である。この重率は ZB 理論では

$$\eta_\zeta = \sigma s(T)^\zeta \quad (3)$$

の形に仮定されている。ここで $s(T)$ はヘリックス中のモノマー 1 個あたりの水素結合自由エネルギーで表される重率で温度 T の関数であり、体系の温度変化は $s(T)$ を通じて表される。また σ は最初の 1 個のモノマーがヘリックスを核生成する確率で、ヘリックス開始確率、または協同性パラメータと呼ばれる。さて、分配関数を最大にする最確分布を求めると

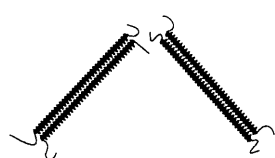
$$j_\zeta / n = (1 - \theta - \nu) \eta_\zeta t^\zeta \quad (4)$$

となる。ここで、 $\theta \equiv \sum_{\zeta=1}^n \zeta j_{\zeta} / n$ はヘリックスの総量、 $\nu \equiv \sum_{\zeta=1}^n j_{\zeta} / n$ はヘリックスの総数である。パラメータ t は方程式

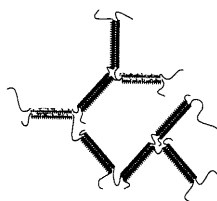
$$U_0(t)V_0(t) = 1, \quad (\text{ここで } U_0(t) \equiv t/(1-t), V_0(t) \equiv \sum_{\zeta=1}^n \eta_{\zeta} t^{\zeta}) \quad (5)$$

を解いて得られる根である。重率を ZB 型に仮定すると、このようにして求めた θ や ν は ZB の結果 [3] と一致する。

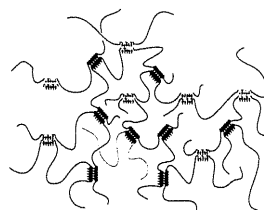
さて、次に多鎖問題、すなわち異なる鎖上のヘリックスの会合現象に移ろう。一般にヘリックスゲルには、単鎖ヘリックスが 2 重、3 重に多重会合する場合と、単鎖ではヘリックスが形成されず、2 重鎖、3 重鎖ではじめてヘリックスが形成される場合がある。前者では、ランダムコイル状態にある高分子が冷却により様々な長さの短鎖ヘリックスを鎖上に誘起し、これらが一種の会合基として働き架橋が形成される。ゲルのネットワーク中には会合していないヘリックスが残留しているので、ヘリックスの総量とゲルの弾性率が必ずしも比例しない。また、架橋領域に凝集しているヘリックスの長さは均一ではない可能性がある。これに比べて後者では、その定義から必ず 2 本、3 本の鎖が結合していて、孤立している多重鎖というのは存在しない。すなわち、すべてのヘリックスが架橋点となっているので、ヘリックス量とゲルの弾性率とは強い相関がみられる。また、ヘリックスに参加している鎖の連鎖長はすべて等しい。



Pairing (Bundles)



Type II



Type I

図 2: コイル・ヘリックス転移による基本的な凝集構造。鎖上に短いヘリックスが多数形成される場合には TypeI のネットワークが形成される。長いヘリックスが少数形成される場合には TypeII のネットワークとなる。TypeII は剛直棒状分子を短鎖ランダムコイルで架橋したネットワークと考えられ、非線形な弾性を有する。ヘリックス長が高分子全長に近くなると、バンドル (ペア) が形成される。

さて、各ヘリックスは一種の官能基とみなすことができるので、ヘリックスの総数は鎖の官能数に該当し、各々の会合強度はヘリックス長に比例するので、以下の 2 つのメカニズムが競合することが理解される。すなわち、短いヘリックスを多数有する鎖は官能性が高いが凝集エネルギーは低い。逆に、長いヘリックスを少数有する鎖は官能性は低いが凝集エネルギーは大きい。このようにゲルのネットワーク形成に関してはヘリックスの自鎖上での成長と他鎖ヘリックスとの会合とが競合し、いずれが優勢かに従って 2 つの構造に大別される。このことを単鎖ヘリックスの対会合を例にとって調べてみよう (図 2)。ヘリックス会合が優勢な場合には、各鎖は短いヘリックスを多く有し、ランダムコイルがこれらのヘリックスの凝集により架橋されたネットワークとなる (TypeI 構造)。逆にヘリックス成長が優勢の場合には、各鎖は長いヘリックスを少数有しているだけなので、ヘリックスペアが短鎖ランダムコイルにより架橋されたネットワークとなる (TypeII 構造)。(この場合、ネットワークの部分鎖がヘリックスで、架橋部がランダムコイルと考えるべきである。) ヘリックス成長が支配的な極限では、鎖全体が棒状ヘリックスとなるので、ネットワークは形成されず、バンドルが形成される (ペア相)。このよう

な違いは、会合定数に現れる会合エネルギー ϵ_A と、ヘリックス形成に携わる隣接アミノ酸残基間の水素結合エネルギー ϵ_H の比 $\gamma \equiv \epsilon_A/\epsilon_H$ の値によって区別される。

以上のような考えに基づき、会合強度の異なる会合基がある一定の分布に従って鎖上に出現するような高分子の熱可逆ゲルのモデルを構築し、カスケード理論を使ったゲル化の会合溶液理論によりゾル・ゲル転移について調べた [11]。ヘリックスの分布関数は

$$j_\zeta/n = (1 - \theta - \nu)\eta_\zeta u(z_\zeta)t^\zeta \quad (6)$$

となり、単一鎖の (4) 式にヘリックス間の凝集構造を表すカスケード架橋点関数 $u(z)$ が因子としてかかったものになる。パラメータ z_ζ は高分子の体積分率 ϕ と関係 $\lambda(T)j_\zeta\phi/n = z_\zeta u(z_\zeta)$ の関係式で結ばれている。ここで、 $\lambda(T)$ は会合定数である。根 t を求める方程式を解き、分布関数を温度 T と高分子濃度 ϕ で表すと、実測可能な物理量を温度、濃度の関数として求めることができる。

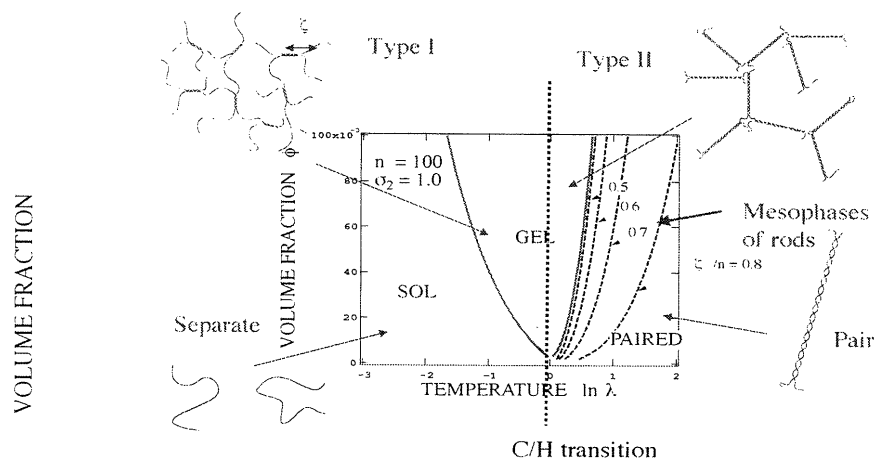


図 3: 2 重鎖ヘリックス架橋ゲルの相図。ゾル・ゲル線（実線）と架橋長の等高線（点線）。

図 3 には、最も興味深い 2 重鎖ヘリックスの場合の相図を温度・濃度平面で示してある。実線はゾル・ゲル転移線、点線はヘリックス長が一定の等高線を表す。低温ではヘリックスが成長することにより、高分子 1 本当たりのヘリックス数が 2 より小さくなり、ネットワーク相からペア相に再帰ゲル・ゾル転移を起こすことがわかる。2 重ヘリックスは剛直棒状分子と考えられるので、ペア相では高濃度領域で種々の液晶が出現したり、棒状分子が互いに集積したレオロジー的なゲル相になったりすることが予測される。ヘリックス量の理論計算はイオタカラギーナン水溶液の旋光度実験データと良好な一致をみた (図 4)。

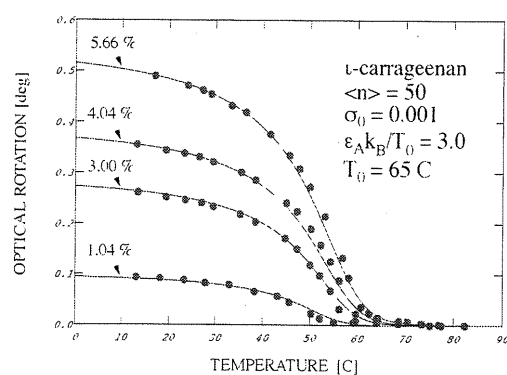


図 4: 2重鎖ヘリックスの総量 θ とイオタカラギーナン希薄溶液の旋光度測定結果との比較.

図6はモンテカルロシミュレーション法による再帰ゾル（ペア相）のスナップショットである[7]. 連鎖性を持たせるため、シミュレーションでは鎖間の水素結合（自由）エネルギーに加えて、隣り合うボンド間に引力相互作用を導入した. 鎖に剛直性（曲げの弾性エネルギー）を持たせると、同一の相互作用であってもジッパー架橋がでやすことが分かった. 相図を求め解析したところ理論計算結果と良好な一致がみられた. 図7は3つの異なる温度でのスナップショットを示す. 高温ゾル, タイプIゲル, タイプIIゲル, ペアと順に転移することが確認された. 実際にネットワークが形成される過程に関しては, 絡まり合いによる無理な連結を避けるために高分子はまず短鎖ヘリックスを中央部に持つ2量体を形成し, 4本の末端鎖部分でより糸のように手を繋ぐ2段階会合の Splicing モデルが提案されている.

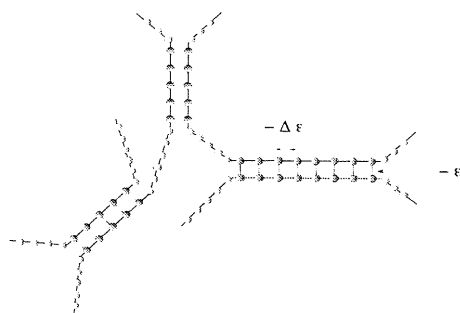


図 5: 連鎖性水素結合によるゲル化のシミュレーションモデル. 隣り合う水素結合間に正の相関を持たせると, ジッパー型の架橋領域が出現する.

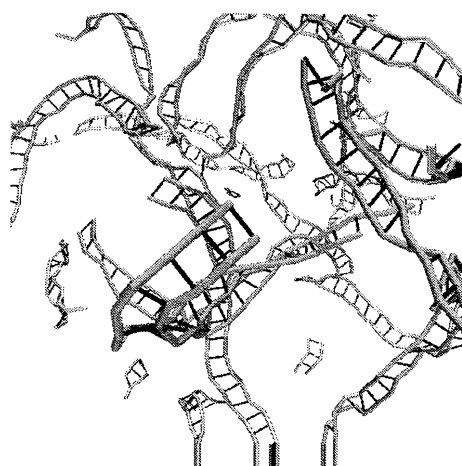


図 6: タイプ II のネットワーク構造

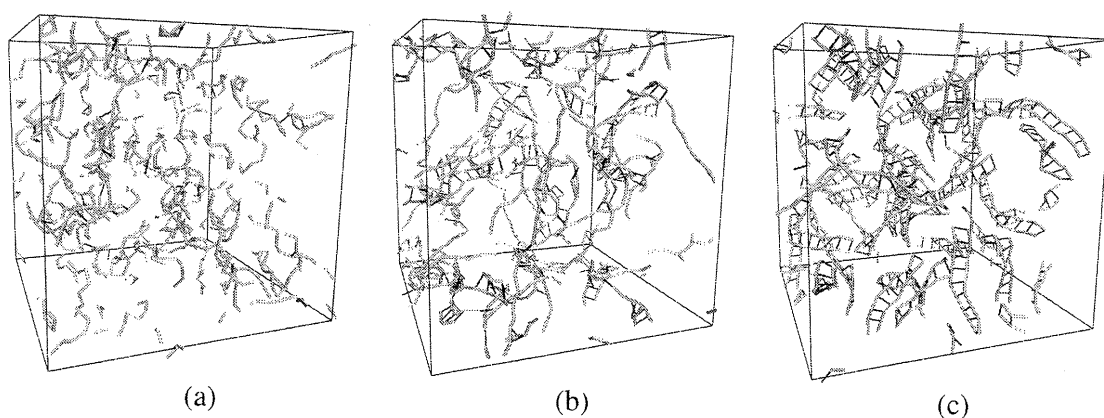


図 7: 一定濃度の高分子溶液を冷却したときのネットワーク形成. 2重鎖架橋バイオポリマーゲルに対応する簡単なモデル.

3 側鎖型ヘリックス架橋ゲル

側鎖ヘリックス架橋についても, 単鎖ヘリックスの会合 (図 8) と 2重鎖形成による結合 (図 9) の 2種が考えられる. 単鎖ヘリックスの場合にはヘリックスが会合時にさらに高次のらせん状態で巻き付くのでコイルドコイル (あるいはスーパーコイル) と呼ばれている. 遺伝子工学の技術を駆使してつくられた短いポリペプチド鎖をキレート剤を介して側鎖にグラフトした高分子のヘリックス転移を利用すると, 生理的温度で鋭いゾル・ゲル転移を起こすゲルが生成するので注目されている [8]. 2重鎖の場合には, お互いに巻き付くことによって結合するのでスプライス (撚り糸) 架橋と呼ばれる [9]. いずれもグラフト点間の距離により Head-Head (平行) 型から Head-Tail (反平行) 型への転移現象が見られ, 高分子の濃度や, ゲルの伸長度に応じて網目構造内で内部転移を起こすので弾性率が複雑な変化をし, 側鎖ヘリックス架橋に独自のユニークな物性が発現する可能性があり興味深い.

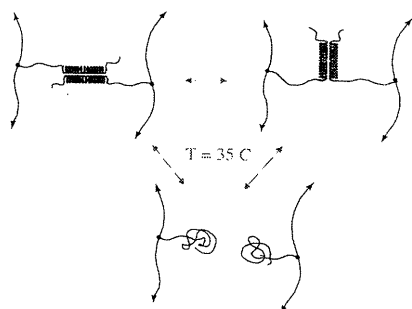


図 8: 側鎖単一鎖ヘリックスの会合による架橋 (スーパーコイル)

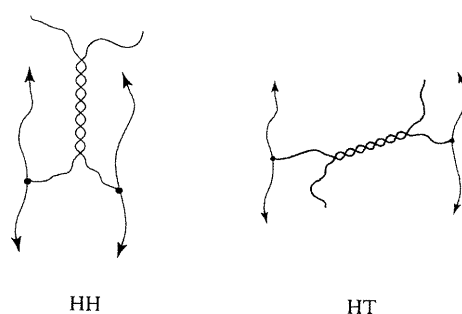


図 9: 側鎖 2重鎖ヘリックス形成による架橋 (スプライス)

主鎖の重合度が n_0 で, 重合度 m のコイル・ヘリックス転移を起こす側鎖を f 本有するようなグラフト型高分子を考える. 総重合度は $n = n_0 + fm$ である. コンホメーション転移を引き起こす鎖の会合に対する「会合溶液理論」[10]を適用し, 与えられた温度・濃度での溶液の自由エネルギーから重量平均分子量と化学ポテンシャルを導出し, ゲル化点, ヘリックス度, 相分離曲線を求めた. 側鎖によるヘリックス架橋ではヘリックスの成長とヘリックスの会合が競合せずに共存するので, 低温におけるリエントラントゾル相 (ペア相) が存在しない.

2重鎖(図10)の場合について、図11にはゲル化点の濃度の対数 $\ln \phi^*$ (実線) とヘリックス度 θ (点線) を温度の逆数に対してプロットした理論計算結果を示す(エルドリッジ・フェリー解析)。架橋エンタルピーが一定値をとるような官能基型高分子のゲルとは異なり、架橋領域のヘリックス長が変化するためにエンタルピーが増大し、低温領域でゲル化曲線の傾きが大きくなることに注意しよう。傾きの変化が最も急になる温度付近でコイル・ヘリックス転移が起こっているのである。ゲル化温度は側鎖のヘリックス転移温度で制御され、側鎖長の増大とともにゾル・ゲル転移は鋭くなることが分かった。

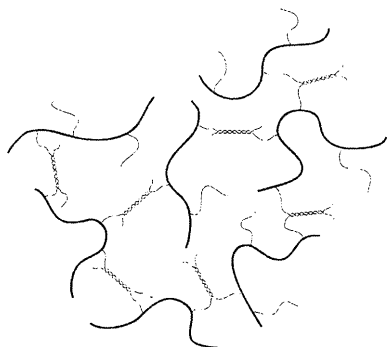


図10: 側鎖2重鎖ヘリックス形成による架橋。ヘッド・テイル型結合とヘッド・ヘッド型が共存する。

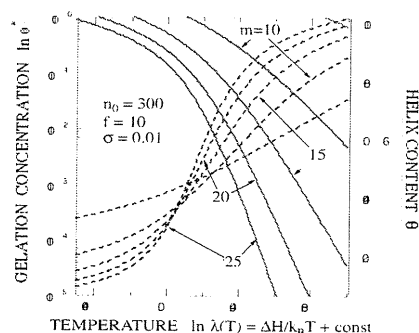


図11: 側鎖ヘリックス結合によるゲル化濃度のエルドリッジ・フェリー解析。実線はゲル化濃度、点線はヘリックス量。

単鎖スーパーコイル会合架橋の場合も同様の解析を行った。単鎖ヘリックスではヘリックス状態ではあるが未会合で孤立した側鎖が存在するので、ヘリックス量とゲルの弾性率とは必ずしも比例しない。いずれの場合も低温領域でゾル・ゲル転移と相分離が競合する。

2重鎖(スプライス)による結合で、実際にどれくらいの大きさの力が架橋点に現れるのかを調べるためにモンテカルロ・シミュレーションを行った。結合力をグラフト点間の距離の関数としてプロットすると、HH から HT への転換領域で最小値をとることが分かった[12]

主鎖型のヘリックスゲルでも、分子間の会合が始まる初期段階では2量体形成が先行し、これらの2量体同士が4本の手(側鎖とみなされる)でスプラス架橋され分岐ネットワークを形成するとする2段階会合メカニズムが有望である。このメカニズムでは絡まり合いの拘束を解消しながら大きなネットワーク構造に成長することができることがわかる。

4 蛋白質に見られる高温ゲル、疎水化セルロースに見られる水和ゲル

蛋白質では内部に潜在している官能基が環境変化(主として昇温、pH 変化、第3成分の添加もある)により露出活性化しゲル化に導くものが多い(高温活性型)。すなわち、分子内結合から分子間結合への組み替えが前提となっている。講演ではBSAや β Lgの例を考察する。

高温ゲルのもうひとつのタイプは強い水和のある高分子のゲルである。水分子が高分子に水素結合するサイトにより、水和には架橋と競合するタイプと共存するタイプが可能である。メチルセルロースの水溶液では疎水基であるメチル基の周りに水が籠構造(水和構造)をとるとともに未置換の水酸基に水が直接的に水素結合している。昇温とともに水素結合が切れ、同時に水和構造が解消されるので疎水基の凝集が始まり、ついには疎水性凝集構造が架橋点となりゲル化に至る。その前駆現象として脱水素結合が粘弾性の緩やかな増加として観測される。同時に溶媒との分離傾向が強くなり、相分離とゲル化が共存する興味深い熱力学的性質を示す。これは競合型である。共存型では、LCST 相分離であるが低温ゲルとなる。(バイオポリマーではないが)疎水化ポリエチレンオキシドは共存型と考えられる。

5 水溶液中における高分子の連鎖性水和

ポリエチレンオキシド (PEO) は、水溶性熱可塑性ポリマーとして幅広く用いられている材料の 1 つである。PEO の LCST 型水溶液相図では、分子量とともにループ型相分離領域が砂時計型総分離領域に変化することが報告されている [13, 14]。最近では、両末端を短鎖アルキル鎖で修飾した疎水化 PEO (telechelic PEO) について、同一の分子量のホモポリマー PEO と比較すると LCST は大きく低下するという報告がなされている [15]。末端鎖の疎水凝集と中央鎖の水和が共存した系であると考えられる。一方、ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAm) は感熱性ポリマーとして汎用されている高分子であるが、31°C 付近で 20 wt% 程度まで平らな LCST 型のスピノダル線や曇点曲線をもつことが実験的に検証されていて、ある程度の分子量以上であれば、それらは分子量にほとんど依存しない [16]。このように、狭い温度領域で相分離が進行するのは高分子のシャープなコンホメーション転移 (コイル・グロビュール転移) が起こることと結びつき、PNIPAm の感熱性の発現機構となっている。最近では、両末端を短鎖アルキル鎖で修飾した疎水化 PNIPAm (telechelic PNIPAm) が F.M. Winnik らのグループにより合成され、その物性の実験的研究が精力的に行われている [17]。しかし、このような PEO や PNIPAm の一連の相分離現象に対して、体系的な理論の構築が未だになされていないのが現状である。これまで、我々のグループは、ポリマーと水分子の水素結合による水和を考慮した会合溶液理論 [14] を用いて PEO 水溶液の相図を理論解析した。本課題では、水和に協同性を考慮することにより、PNIPAm にみられる平らな LCST 型相分離を説明する試みを行った。

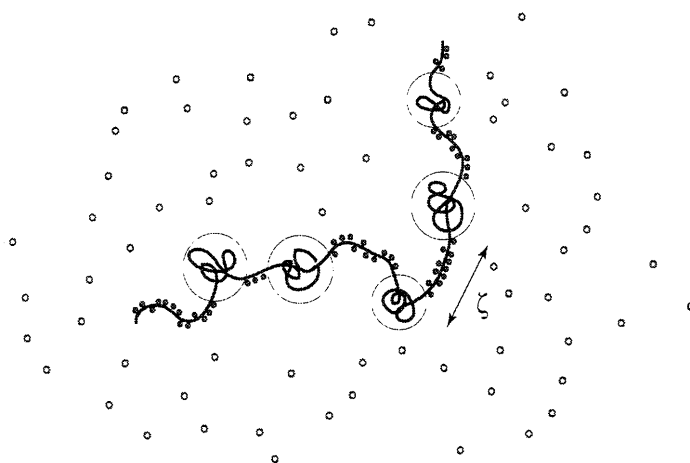


図 12: 連鎖性水和による高分子のコンホメーション転移。LCST に近づくにつれて脱水和した部分が次第に凝集し、これらが水和部分鎖によりつながれた数珠型のコンホメーションをとるものと考えられる。

PNIPAm の場合、側鎖に大きな疎水性のイソプロピル基があるので、水分子がその根元付近のアミド基に水素結合する時に協同性が現れる。すなわち、1 個の水分子が水和すれば、その場所の疎水基が横に移動するので隣接するアミド基に 2 個目の水が結合し易く、水素結合の連鎖が形成されやすくなる。逆に、脱水和する場合には水分子がランダムに 1 個ずつはがれるのではなく、連鎖した結合水が一同となって脱水和するため、水中に露出した疎水性イソプロピル基の凝集が急激に進行し、鎖はいわゆる真珠の首飾り型のコンホメーションをとるものと考えられる。このような連鎖性の水和を協同水和とよぶことにする (図 12)。PNIPAm の水和がコイル・グロビュール転移と同期して協同的に起こるという仮説のもとに理論的に相図を導出し、実験結果と比較検討した [18]。

このような協同水和を表すために、鎖上に統計単位で数えた長さが ζ の結合水の連鎖がそれぞれ j_ζ 個生成しているとする。鎖のコンホメーションはベクトル記号 $\mathbf{j} \equiv (j_1, j_2, j_3, \dots)$ で表すことができる。水

素結合のエネルギーを $-\epsilon$ 、水素結合により隣接した2つの水分子間の相互作用のエネルギーを $-\Delta\epsilon$ とすると、ランダムコイルを基準に測った水素結合連鎖一つ当たりの統計重率は Zimm-Bragg 型 (3) となる。ここで、 $\sigma \equiv \exp(-\beta\Delta\epsilon)$ は協同性のパラメータ、 $\lambda(T) \equiv \exp[\beta(\epsilon + \Delta\epsilon)]$ は会合定数（水素結合の結合定数）である。隣接分子間に相互作用のない場合 $\sigma = 1$ で PEO にみられるランダムな水和に帰着し、 σ の値が小さくなるほど協同性が増す。このような場合には会合平衡に現れる平衡定数は

$$K(j) = \omega(j) \prod_{\zeta=1}^n \eta_{\zeta}^{j_{\zeta}} \quad (7)$$

のようになる。ここで $\omega(j)$ は連鎖を選び出す可能な方法の総数で、式 (2) で表される。図 13 にはこのような協同性によって相分離ループがどのように形状を変えるか理論計算した結果を示す。すなわち、 σ が減少するにつれてループの底の部分は平らになり、 $\sigma = 0.3$ あたりでほとんど水平になることがわかる（箱型相分離領域）。これは PNIPAm で観測される平らな LCST に対応する。図 14 にはこのような考えに基づいて導出したスピノダル線の理論計算と実験結果を比較してある。予想通り分子量にはあまり依存せず、実験データをうまく再現することが確認された。右図には濃度を3つの値に固定し、温度を変化させた場合の1本の鎖当たりの結合水の数をもとに高分子の重合度で割った値（被覆率） θ の理論結果を示してある。相分離温度である 31°C 付近で急激に脱水和することがわかる。

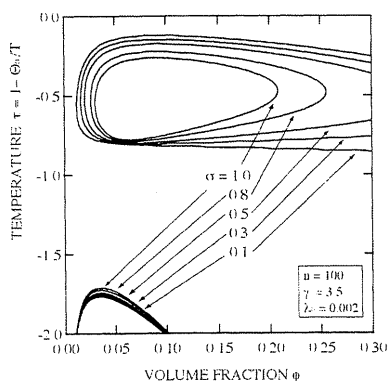


図 13: 水和によるループ型相分離領域の出現。協同性の強化 (σ の減少) とともにループが箱型に変化し、LCST が平らになる。

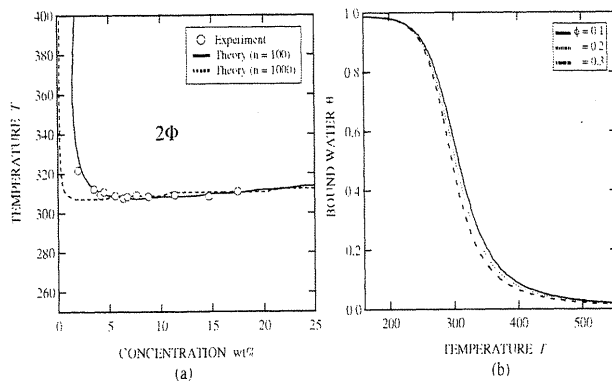


図 14: 理論計算と PNIPAm 水溶液スピノダル点の観測データとの比較。分子量依存性が弱く、20%程度まで平らなスピノダル線が観測されている。

高分子系の水素結合の2つの特徴である強い相関と連鎖性に注目して、バイオポリマーゲルの生成機構を理論・シミュレーションの両面から解析してきた。しかしながら、大部分の多糖や蛋白質が電荷を有していることを顧みると、水素結合により形成されたネットワーク骨格が静電相互作用によりさらに安定化されたり、ゲルが溶媒の pH や添加塩に反応したりする機構を電荷間のクーロン相互作用をもとに解析を進める必要がある。特に対イオンと高分子マクロイオンとの相互作用、すなわち対イオンのヘリックス部への選択的凝集の問題は重要である。我々は現在このような視点から荷電高分子系の研究を行っている。

参考文献

- [1] F. Tanaka, *Polym. J.*, **74**, 479 (2002).
- [2] F. Tanaka, in "Molecular Gels", ed. by P. Terech and R. G. Weiss, to appear, Kluwer Academic Pub. (2006).
- [3] B. H. Zimm and J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.*, **31**, 526 (1959).
- [4] D. Poland and H. A. Scheraga, *Theory of Helix-Coil Transitions in Biopolymers*; Academic Press (1970).
- [5] M. Gordon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A268**, 240 (1962).
- [6] F. Tanaka, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2405; 2413 (2003).
- [7] Y. Tamura and F. Tanaka, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **43**, 3331 (2005).
- [8] A. Tang, C. Wang, R. J. Stewart and J. Kopeček, *J. Controlled Release*, **72**, 57 (2001).
- [9] L. Piculell, "Food Polysaccharides and Their Applications" Ch.8, A. M. Stephen Ed. (Marcel Dekker 1995).
- [10] F. Tanaka, *Macromolecules*, **33**, 4249 (2000); *ibid* **36**, 5392 (2003).
- [11] F. Tanaka, *Macromolecules*, **36**, 5392 (2003).
- [12] Y. Tamura and F. Tanaka, unpublished.
- [13] S. Saeki, N. Kuwahara, M. Nakata and M. Kaneko, *Polymer*, **17**, 685 (1976).
- [14] A. Matsuyama and F. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 341 (1990).
- [15] E. Alami, M. Rawiso, F. Isel, G. Beinert, W. Binana-Limbele and J. Francois, "Model Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide) in Water" *Advances in Chemistry Series 248*, 343 (1996).
- [16] R. G. de Azevedo, L. P. N. Rebelo, A. M. Ramos, J. Szydlowski, H. C. de Sousa and J. Klein, *Fluid Phase Equilibria*, **185**, 189 (2001).
- [17] P. Kujawa, H. Watanabe, F. Tanaka and F. M. Winnik, *Eur. Phys. J. E*, **17**, 129 (2005).
- [18] Y. Okada and F. Tanaka, *Macromolecules*, **38**, 4465 (2005).

<原著論文・解説>

2003

F. Tanaka

Gel Formation with Multiple Interactions: Polymers Carrying Different Functional Groups

J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 41, (2003) 2407-2412.

F. Tanaka

Gel Formation with Multiple Interactions: Nature of Different Functional Monomers

J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 41, (2003) 2413-2421.

<研究発表リスト>

F. Tanaka

Thermoreversible Gelation of Polymers with Multiple Interactions

Macromolecules, 36(14)

原著論文・解説

2004

F. Tanaka

Theoretical Study of Gel Induction by Hydrophobic Interactions

Macromolecules, 37(12) (2004)

国際会議

国内学会

Thurup, T. Kose and F. Tanaka

Effects of Added Surfactants on Thermoreversible Gelation of Associating Polymer Solutions

J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42, (2004) 383-387.

F. Tanaka

Thermoreversible Gelation Strongly Coupled to Coil-to-Globule Transition of Polymers

Colloid and Surfaces of Nanomaterials, 30, (2004) 1-11.

T. Kose and F. Tanaka

Rheological Study of Transient Polymer Networks Crosslinked by Dual-Component Associating Groups: Importance of the Gel Network Structure

J. Rheology, 48(3), (2004) 443-461.

T. Kose and F. Tanaka

Thermal Gel Transition of Polymers Crosslinked by Two Different Associating Groups

Intern. J. Polym. Sci. Part B, 42(2) (2004) 265-278.

国内研究会

<原著論文・解説>

2003

F.Tanaka

Gel Formation with Multiple Interunit Junctions I---Molecules carrying Different Functional Groups---

J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 41, (2003) 2405-2412.

F.Tanaka

Gel Formation with Multiple Interunit Junctions II---Mixture of Different Functional Molecules---

J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 41, (2003) 2413-2421.

F.Tanaka

Thermoreversible Gelation driven by Coil-to-Helix Transition of Polymers

Macromolecules, 36(14), (2003) 5392-5405 .

2004

F.Tanaka

Theoretical Study of Helix Induction on a Polymer Chain by Hydrogen-Bonding Chiral Molecules

Macromolecules, 37(2), (2004) 605-613.

T.Furuya, T.Koga and F.Tanaka

Effects of Added Surfactants on Thermoreversible Gelation of Associating Polymer Solutions

J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42, (2004) 733-751.

F.Tanaka

Thermoreversible Gelation Strongly Coupled to Coil-to-Globule Transition of Polymers

Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 38, (2004) 111-114.

T.Indei and F.Tanaka

Rheological Study of Transient Polymer Networks Crosslinked by Two-Component Associative Groups --- Inversion of the Gel Skeletal Structure

J. Rheology, 48(3), (2004) 641-661.

T.Indei and F.Tanaka

Theory of Transient Polymer Networks Crosslinked by Two Different Associative Groups

Nihon Reoroji Gakkaishi, 32(2), (2004) 285-293.

2005

H. Shimizu, T. Wakayama, R. Wada, M. Okabe and F. Tanaka

Solvent Effect on Junction Size in Syndiotactic Polystyrene Physical Gel

Polymer J., 37(4), (2005) 294-298.

M. Toda and F. Tanaka

Optical Resolution of Chiral Molecules by Stretching Hydrogen-Bonding Helical Polymers

Macromolecules, 38(2), (2005) 561-570.

Y. Okada and F. Tanaka

Cooperative Hydration, Chain Collapse and Flat LCST Behavior in Aqueous Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions

Macromolecules, 38(10), (2005) 4465-4471.

T. Koga and F. Tanaka

Molecular Origin of Shear Thickening in Transient Polymer Networks: A Molecular Dynamics Study

Eur. Phys. J., E, 17, (2005) 115-118.

P. Kujawa, H. Watanabe, F. Tanaka and F. M. Winnik

Amphiphilic Telechelic Poly(*N*-isopropylacrylamide) in Water: From Micelles to Gels

Eur. Phys. J. E, 17, (2005) 129-137.

T. Koga and F. Tanaka

Elastic Properties of Polymer Networks with Sliding Junctions

Eur. Phys. J., E, 17, (2005) 225-229.

T. Indei, T. Koga and F. Tanaka

Theory of Shear Thickening in Transient Networks of Associating Polymers

Macromol. Rap. Comm., 26, (2005) 701-706.

Y. Tamura and F. Tanaka

Thermoreversible Gelation with Hydrogen-Bonded Zipper-Like Crosslink Junctions

J. Polym. Sci. : Part B; Polym. Phys., 43, (2005) 3331-3336.

田中文彦, 岡田幸典

会合性高分子の相図理論 - I. 非ゲル化系

「熱測定」 32(4), (2005) 178-185.

田中文彦, 岡田幸典

会合性高分子の相図理論 – II. ゲル化系
「熱測定」 32(5), (2005) 249-255.

2006

F.Tanaka

Theory of Molecular Association and Thermoreversible Gelation

Chap.1 in "Molecular Gels" ed. P.Terech and R.G.Weiss

Kluwer Academic Press (2006) 1-68.

P. Kujawa, F. Segui, S. Shaban, C. Diab, Y. Okada, F. Tanaka and F.M. Winnik

Impact of End-Group Association and Main-Chain Hydration on the Thermosensitive Properties of Hydrophobically-Modified Telechelic Poly(*N*-isopropylacrylamides) in Water

Macromolecules, 39(1), (2006) 341-348.

F.Tanaka

Thermoreversible Gelation is a Bose-Einstein Condensation

Phys. Rev. E, to appear (2006).

< 国際会議 >

Fumihiko Tanaka (invited)

Thermoreversible Gelation strongly coupled to the Coil-to-Helix Transition of Polymers,
IUMRS-ICAM 2003, "Colloids and Soft Matter",
10-12 October, 2003

Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan

Fumihiko Tanaka and Yunoshin Tamura

Thermoreversible Gelation driven by the Coil-to-Helix Transition of Polymers,
Slow Dynamics in Complex Systems 2003,
3-8 November, 2003

Sendai, Japan

Fumihiko Tanaka

Helix Induction on Polymers by Hydrogen-Bonded Chiral Molecules,
Gordon Conference on Colloidal, Macromolecular and Polyelectrolytes Solutions
1-6 February, 2004

Ventura Beach Marriot, Ventura, California, USA

Tsutomu Idei and Fumihiko Tanaka

Transient Network Theory of Co-Associating Polymers ---Molecular Designing and Rheology---,
Gordon Conference on Colloidal, Macromolecular and Polyelectrolytes Solutions
1-6 February, 2004

Ventura Beach Marriot, Ventura, California, USA

Fumihiko Tanaka (invited)

Thermoreversible Gelation of Helix-Forming Biopolymers
Rigaku COE, International Workshop in Dynamics of Complex Fluids
8-10 March, 2004 Kyoto University, Japan

Fumihiko Tanaka (invited)

Cooperative Hydration, Reversible Gelation and Shear Thickening in Hydrophobically Modified
Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions
IPC2005
26-29 July, 2005
Fukuoka, Japan

Tsuyoshi Koga and Fumihiko Tanaka

Molecular Origin of Shear Thickening in Transient Polymer Networks

IPC2005

26-29 July, 2005

Fukuoka, Japan

Fumihiko Tanaka

Cooperative Hydration, Phase Separation and Thermoreversible Gelation in Associating Polymer Solutions

CEA-Grenoble Meeting

8 July 2005

CEA-Grenoble, France

Tsuyoshi Koga and Fumihiko Tanaka

Molecular Origin of Shear Thickening in Transient Polymer Networks

Julich Soft Matter Days 2005

1-4 November, 2005

Gustav-Stresemann Institute, Bonn, Germany

Fumihiko Tanaka (invited)

Hydration, Phase Separation and Shear Thickening in Solutions of Associating Polymers

ACS National Meeting, Division of Colloid and Surface Chemistry

26-30 March, 2006

Atlanta, USA

< 国内学会発表 >

田中文彦, 田村勇之進

ヘリックス凝集による熱可逆ゲル化 II

高分子学会年次大会 2003.5.28-30 名古屋国際会議場

古谷勉, 田中文彦

物理ゲルのレオロジーにおよぼす架橋構造の効果

高分子学会年次大会 2003.5.28-30 名古屋国際会議場

白石康晴, 古賀毅, 田中文彦

疎水界面上における両親媒性ブロック共重合体のブラウン動力学シミュレーション

高分子学会年次大会 2003.5.28-30 名古屋国際会議場

田村勇之進, 古賀毅, 田中文彦

水素結合ジッパー型架橋ゲルのモンテカルロシミュレーション

高分子学会年次大会 2003.5.28-30 名古屋国際会議場

田中文彦

キラル分子による水素結合誘起らせん高分子の理論解析

高分子討論会 2003.9.24-26 山口大学 吉田キャンパス

古賀毅, 田中文彦

網目内ミセル形成とゴム弾性

高分子討論会 2003.9.24-26 山口大学 吉田キャンパス

印出井努, 田中文彦

異種官能基共存型会合高分子の組み替えネットワーク理論-ゲルのレオロジー的反転機構-

高分子討論会 2003.9.24-26 山口大学 吉田キャンパス

田村勇之進, 田中文彦

水素結合ジッパー型架橋ゲルのモンテカルロシミュレーション II

高分子討論会 2003.9.24-26 山口大学 吉田キャンパス

印出井努, 田中文彦

異種架橋点共存型の物理ゲルの組み替えネットワーク理論

レオロジー討論会 2003.9.17-19 奈良女子大学

白石康晴, 古賀毅, 田中文彦

疎水界面上における両親媒性ブロック共重合体のブラウン動力学シミュレーション II -共連続曲面の場合-
高分子討論会 2003.9.24-26 山口大学 吉田キャンパス

印出井務, 田中文彦

異種架橋点共存型の物理ゲルの組み替えネットワーク理論 II -会合基の配置効果-
日本レオロジー学会総会 2004.5.13-14 東京大学 山上会館

田中文彦

キラル分子による水素結合らせん高分子の理論解析 II---外力による伸長効果
高分子学会年次大会 2004.5.25-27 神戸国際会議場

古賀毅, 田中文彦

スライディング架橋ネットワークの構造とダイナミックス
高分子学会年次大会 2004.5.25-27 神戸国際会議場

印出井努, 田中文彦

異種会合基共存高分子の組み替えネットワーク理論 -会合基の配置効果-
高分子学会年次大会 2004.5.25-27 神戸国際会議場

鮎田光弘, 古賀毅, 田中文彦

疎水基をもつ高分子ゲルのミセル形成・崩壊とレオロジー特性
高分子学会年次大会 2004.5.25-27 神戸国際会議場

田中文彦, 田村勇之進

バイオポリマーゲルの生成理論 II -側鎖ヘリックスによる架橋-
第 53 回高分子討論会 2004.9.15-17 北海道大学 高等教育機能開発センター

田村勇之進, 田中文彦

連鎖性水素結合によるヘアピンおよびスプライスの生成消滅に関するモンテカルロシミュレーション
第 53 回高分子討論会 2004.9.15-17 北海道大学 高等教育機能開発センター

岡田幸典, 田中文彦

協同的水和による PNIPAN 水溶液の相図の理論解析
第 53 回高分子討論会 2004.9.15-17 北海道大学 高等教育機能開発センター

古賀毅, 田中文彦

分子動力学シミュレーションによるテレケリック会合高分子のレオロジー

第 53 回高分子討論会 2004.9.15-17 北海道大学 高等教育機能開発センター

戸田昌利, 田中文彦

水素結合誘起らせん高分子によるラセミ体の光学分割に関する理論解析

第 53 回高分子討論会 2004.9.15-17 北海道大学 高等教育機能開発センター

印出井努, 田中文彦

組み替えネットワーク理論による会合高分子ゲルの shear-thickening 現象の解析

第 52 回レオロジー討論会 2004.9.22-24 弘前大学

田中文彦, 古賀毅, 印出井努, 岡田幸典

会合性高分子のゲル化とレオロジーに関する理論・シミュレーション

化繊研・講演会 2004.11.17

古賀毅, 田中文彦

分子動力学シミュレーションによるテレケリック会合高分子のレオロジー

福井謙一記念研究センター 第 2 回シンポジウム 2004.12.6

印出井努, 田中文彦

会合高分子ゲルにおける Shear-Thickening

福井謙一記念研究センター 第 2 回シンポジウム 2004.12.6

岡田幸典, 田中文彦

ゾル・ゲル転移と連鎖性水和による LCST の共存機構：疎水化された PEO と PNIPAM の比較

福井謙一記念研究センター 第 2 回シンポジウム 2004.12.6

鮎田光弘, 古賀毅, 田中文彦

疎水基をもつ高分子ゲルのミセル形成・崩壊とレオロジー特性

福井謙一記念研究センター 第 2 回シンポジウム 2004.12.6

田村勇之進, 田中文彦

連鎖性水素結合による高分子の分子内・分子間架橋形成のシミュレーション

福井謙一記念研究センター 第 2 回シンポジウム 2004.12.6

戸田昌利, 田中文彦

キラル低分子による水素結合誘起らせん高分子の理論解析

福井謙一記念研究センター 第 2 回シンポジウム 2004.12.6

古賀毅，田中文彦

組み替え網目のシアシックニングの分子機構

第 54 回高分子学会年次大会 2005.5.25-27 パシフィコ横浜

岡田幸典，田中文彦

疎水化された水溶性高分子のゾル・ゲル転移と LCST の共存機構

第 54 回高分子学会年次大会 2005.5.25-27 パシフィコ横浜

戸田昌利，田中文彦

水素結合誘起らせん高分子の伸長によるらせん反転

第 54 回高分子学会年次大会 2005.5.25-27 パシフィコ横浜

古賀毅，田中文彦

組み替え網目のシアシックニングの分子機構 II

第 54 回高分子討論会 2005.9.20-22 山形大学

岡田幸典，田中文彦，Piotr KUJAWA，Fran oise Martine WINNIK

末端疎水化 PNIPAM 水溶液の共同水和と相分離・ゲル化

第 54 回高分子討論会 2005.9.20-22 山形大学

古賀毅，田中文彦

組み替え網目のシアシックニングの分子機構

第 53 回レオロジー討論会 2005.11.28-30 豊橋技術科学大学

山内勝樹，田中文彦

高分子強電解質鎖の張力-伸長曲線と対イオン凝集

第 53 回レオロジー討論会 2005.11.28-30 豊橋技術科学大学

< 国内研究会発表 >

榎本達也, 古賀毅, 田中文彦

せん断流動下における会合高分子のコンホメーション変化とレオロジー

高分子基礎研究会 2003.1.31-2.2 ハートピア長島

岡田幸典, 古賀毅, 田中文彦

水素結合による星型分子のネットワーク形成

高分子基礎研究会 2003.1.31-2.2 ハートピア長島

古谷勉, 古賀毅, 田中文彦

高分子のコンホメーション変化と熱可逆ゲルのレオロジー

高分子基礎研究会 2003.1.31-2.2 ハートピア長島

古賀毅, 田中文彦

高分子会合ダイナミックスのブラウン動力学シミュレーション

高分子基礎研究会 2003.1.31-2.2 ハートピア長島

岡田幸典, 古賀毅, 田中文彦

水素結合による星型分子のネットワーク形成

高分子計算機科学討論会 2003.3.7 キャンパスプラザ京都

榎本達也

会合性高分子のせん断流動下におけるコンホメーション変化とレオロジー

高分子計算機科学討論会 2003.3.7 キャンパスプラザ京都

古谷勉, 古賀毅, 田中文彦

会合高分子溶液のブラウン動力学シミュレーション

高分子計算機科学討論会 2003.3.7 キャンパスプラザ京都

田中文彦

キラル分子による水素結合誘起らせん高分子の理論解析

特定領域研究シンポジウム 2003.7.28-29 京都工芸繊維大学

田中文彦, 堂寺知成, 古賀毅

熱可逆ゲルの生成と物性に関する理論・シミュレーション

日本化学繊維研究所講演会 2003.11.20 京大会館

古賀毅，田中文彦

Stress-Strain Relation of Polymer Networks with Sliding Junctions

高分子基礎研究会 2003.12.4-6 国民休暇村大久野島

印出井努，田中文彦

異種会合基共存高分子の組み替えネットワーク理論-会合基の配置効果-

高分子基礎研究会 2003.12.4-6 国民休暇村大久野島

鮎田光弘，古賀毅，田中文彦

会合高分子の網目内ミセル形成・崩壊とゴム弾性

高分子基礎研究会 2003.12.4-6 国民休暇村大久野島

田中文彦

水素結合による集合体の強相関構造形成の理論構築

特定領域シンポジウム 2004.1.26-28 東京工業大学

田中文彦

生体高分子のゲル生成過程の理論解析

基礎物性研究会 2004.3.5 東京工業大学 百年記念会館

田中文彦

生体高分子ゲルの生成理論

食品ハイドロコロイドシンポジウム (第 15 回) 2004.5.28 東京日本橋 DIC ビル

田中文彦

高分子の会合状態制御：理論予測の実績と可能性

第 3 回高分子材料研究会 2004.6.18 京都タワーホテル

田中文彦

水溶性高分子

新材料・新技術利用研究会 2004.7.27

田中文彦

高分子会合溶液の理論的研究

福井謙一記念研究センター第 2 回シンポジウム 2004.12.6

京都大学 福井謙一記念研究センター

田村勇之進，田中文彦

連鎖性水素結合による高分子の分子内・分子間架橋形成のシミュレーション

高分子基礎研究会 2005.1.28-30 箱根

古賀毅，田中文彦

分子動力学シミュレーションによるテレケリック会合高分子のレオロジー

高分子基礎研究会 2005.1.28-30 箱根

鮎田光弘，古賀毅，田中文彦

デンドリマーによる疎水性ゲスト分子の内包シミュレーション

高分子基礎研究会 2005.1.28-30 箱根

岡田幸典，田中文彦

ゾル・ゲル転移と連鎖性水和による LCST の共存機構～疎水化された PEO と PNIPAM の比較～

高分子基礎研究会 2005.1.28-30 箱根

田村勇之進

連鎖性水素結合による高分子間コンプレックス形成のシミュレーション

関西レオロジー学会 2005.3.7 京都工芸繊維大学

田中文彦

らせん構造における水素結合とキラリティ

東京工芸大学 ナノ科学研究センターシンポジウム

2005.3.11 東京工芸大学 ナノ科学研究センター

田中文彦

相互作用の協同性と秩序形成

東工大国際高分子基礎研究センター / 東工芸大ナノ科学研究センター共同主催公開講演 / 討論会

2005.9.17 東京工業大学 百年記念館

田中文彦，古賀毅，岡田幸典

水溶性会合高分子のゲル化に関する理論的研究

(財)日本化学繊維研究所講演会(第63回)

2005.11.18 京都大学 桂ホール

岡田幸典，田中文彦

両末端疎水化水溶性高分子の相分離とゲル化

第3回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム

2005.11.30 京都大学福井謙一記念研究センター

戸田昌利，田中文彦

誘起らせん高分子の非線型増幅機構

第3回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム

2005.11.30 京都大学福井謙一記念研究センター

大月健一，古賀毅，田中文彦

高分子溶液中に分散したコロイド粒子間に働く相互作用

第3回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム

2005.11.30 京都大学福井謙一記念研究センター

T. Koga and F. Tanaka

Molecular Origin of Shear Thickening in Transient Polymer Networks

第16回日本MRS学術シンポジウム 2005.12.10-11 日本大学

谷本健次郎，古賀毅，田中文彦

共会合高分子のゾル-ゲル転移

高分子基礎研究会 2006.1.27-29 ウェルサンピアさぬき

戸田昌利，田中文彦

水素結合誘起らせん高分子の非線型増幅機構

高分子基礎研究会 2006.1.27-29 ウェルサンピアさぬき

山口俊一，古賀毅，田中文彦

縮合系ゾル・ゲル転移のモンテカルロシミュレーション

高分子基礎研究会 2006.1.27-29 ウェルサンピアさぬき

25～206頁は学術雑誌等に掲載された論文です。出版社から著作権の許諾が得られておりませんので、電子化しておりません。